云 南 植 物 研 究 5(1)：91—97，1983
Acta Botantica Yunnanica

滇产植物皂素成分的研究

Ⅵ. 滇重楼皂甙（2）

陈昌祥 张玉童* 周 俊
（中国科学院昆明植物研究所，*云南白药厂）

摘 要

从滇重楼干根粉中分离出三个甾体皂甙，鉴定为薯芋皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖（1→2）-β-D-葡萄吡喃糖甙Ⅴ，偏诺皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖（1→2）-β-D-葡萄吡喃糖甙Ⅵ，偏诺皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖（1→4）-α-L-鼠李吡喃糖（1→4）-〔α-L-鼠李吡喃糖（1→2）〕-β-D-葡萄吡喃糖甙Ⅶ。皂甙Ⅵ和Ⅶ已显示出有趣的生理活性。

前文报道了从滇重楼〔*Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanesis* (Fr.)H-M.〕根粉中分离鉴定了重楼甾体皂甙Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和β-蜕皮激素Ⅳ[1]。本文继续报告我们对滇重楼皂甙的部分研究结果。

滇重楼的根茎由于生境不同而有差异，生长于比较干燥地区的植株，其根茎断面洁白，商品称粉质重楼；生长于潮湿多雨密林下的植株，根茎断面微黄色，切片晒干后微黄透明，称胶质重楼。后者虽产量较多，但商业部门收购甚少。本次研究为滇重楼胶质样品，其目的在于了解胶质重楼是否可以代替粉质重楼使用；另一目的是用生理活性追踪方法寻找活性成分。从胶质重楼根粉中我们分离鉴定了六个甾体成分，其中甙Ⅰ、Ⅱ及β-蜕皮激素Ⅳ均与前文报道的粉质重楼成分一致[1]，另外三个甾体成分为重楼皂甙Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ。

甙Ⅴ：从甲醇中得无色针晶。mp 265—296°C（分解），$[\alpha]_D^{22}$-103.6°（C＝0.56，甲醇）。IR示有25D-螺甾烷边链。Ⅴ经酸水解后得薯芋皂甙元（diosgenin），D-葡萄糖和L-鼠李糖。用甙Ⅰ部分水解所得薯芋次甙A与Ⅴ对比，mp、IR和TLC均一致。Ⅴ全乙酰化物与文献报道薯芋次甙A的全乙酰化物^{1}H NMR数据一致[2]，从而证明皂甙Ⅴ为薯芋次甙A。

甙Ⅵ：甲醇结晶为无色针晶。mp 261—264°C（分解），$[\alpha]_D^{22}$-104.9°（C＝0.7、甲醇），IR示有25D-螺甾烷的边链。Ⅵ经酸水解得偏诺皂甙元（pennogenin），D-葡萄糖和L-鼠李糖，还得到泌索皂甙元（bethogenin）和鉴定出克里托皂甙元(kryptogenin)。据 Marker 等学者报道，由偏诺皂甙经水解后能生成泌索皂甙元、克里托皂甙元和偏诺

本文于1982年7月13日收到。

皂甙元。又根据我们分别测定偏诺皂甙元和甙Ⅵ的^{13}C NMR，发现甙Ⅵ的甙元部分的化学位移值与偏诺皂甙元的化学位移值一致（表1），故Ⅵ的甙元为偏诺皂甙元。Ⅵ部分水解得仅含一分子葡萄糖的甙，该次甙mp和旋光与文献值一致[2]，甙Ⅵ与其次甙的分子旋光差为$\triangle[M]_D$-63.6°，说明与葡萄糖相连的鼠李糖构型为α-型[4]，Ⅵ甲基化物和乙酰化物的mp和^{1}H NMR均与文献值一致[2]，Ⅵ的^{13}C NMR糖部份的化学位移值与甙Ⅴ糖部分的化学位移值相同（表2），从而证明Ⅵ为偏诺皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖-(1→2)-β-D-葡萄吡喃糖甙。

甙Ⅶ：在甲醇中为无色针晶。mp 260-262°C（分解），$[\alpha]_D^{22}$-131.4°（C=0.7，甲醇），IR示有25D-螺甾烷的边链。Ⅶ经水解其甙元与Ⅵ的甙元一致，糖为D-葡萄糖和L-鼠李糖。Ⅶ的^{13}C NMR甙元部分与Ⅵ的甙元部分的化学位移值相同(表2)，糖部分的化学位移值与甙Ⅱ糖部分的化学位移值相同，所以Ⅶ的化学结构为偏诺皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖-(1→4)-α-L-鼠李吡喃糖-(1→4)-[α-L-鼠李吡喃糖-(1→2)]-β-D-葡萄吡喃糖甙。

皂甙分离方法与前文基本相同[1]。从柱层析及高效薄层分析（HPTLC）表明粉质重楼与胶质重楼的甾体化学成分是基本一致的。生理活性追踪表明，Ⅵ及Ⅶ有很强而又有趣的生理活性。

表1 甙元的^{13}C NMR化学位移（ppm）

	pennogenin	Ⅵ	Ⅶ		pennogenin	Ⅵ	Ⅶ
1	37.8	37.5	37.6	15	32.1	32.3	32.3
2	32.1	30.4	30.4	16	90.1	90.1	90.1
3	71.2	77.8	77.6	17	90.1	90.1	90.1
4	43.4	39.8	40.0	18	17.3	17.1	17.1
5	141.9	140.8	140.8	19	19.6	19.4	19.4
6	120.9	121.7	121.8	20	44.7	44.7	44.7
7	32.3	32.3	32.3	21	9.6	9.7	9.6
8	31.7	32.1	32.1	22	109.8	109.8	109.8
9	50.3	50.1	50.2	23	31.7	32.1	32.1
10	37.0	37.1	37.1	24	28.8	28.6	28.7
11	21.0	20.9	20.9	25	30.4	30.1	30.4
12	37.8	37.5	37.6	26	66.7	66.7	66.7
13	45.1	45.0	45.0	27	17.3	17.3	17.3
14	53.0	53.0	53.0				

(Ⅰ)

(Ⅱ)

(Ⅳ)

(Ⅴ)

(Ⅵ)

(Ⅶ)

表 2 糖的 ^{13}C NMR化学位移（ppm）

糖	碳	薯芋次甙A	Ⅵ	Ⅰ	Ⅶ
	1	100.2	100.2	100.3	100.3
glc.	2	79.4	79.4	78.1	78.1
	3	77.9	77.8	77.7	77.6
	4	71.6	71.7	78.0	78.1
(1)	5	77.9	77.8	76.8	76.7
	6	62.5	62.5	61.1	61.0
	1	101.9	101.9	102.1	102.1
rha.	2	72.3	72.4	72.4	72.3
	3	72.7	72.7	72.7	72.7
	4	73.9	74.0	74.0	73.9
(2)	5	69.3	69.3	69.4	69.4
	6	18.5	18.5	18.5	18.5
	1			103.1	103.0
rha.	2			72.7	72.7
	3			72.7	72.7
	4			80.3	80.3
(3)	5			70.2	70.2
	6			18.3	18.3
	1			102.1	102.1
rha.	2			72.4	72.3
	3			72.7	72.7
	4			74.0	73.9
(4)	5			69.4	69.4
	6			18.7	18.7

实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定（未校正）；红外光谱用IR-450仪测定；^{1}H NMR用 Brucker WH-90，$CDCl_3$ 为溶剂，TMS 为内标；^{13}C NMR 各化合物均在22.62 MHz WH-90 PFT 核磁共振仪上测定其宽带去偶谱，C_5D_5N 为溶剂，浓度 100—150mg/ml，谱宽 4700Hz 8K 取数点，脉冲间隔 2 秒。柱层硅胶：上海五四农场生产（100—200目）。TLC 硅胶G：青岛海洋化工研究所生产。展开剂：①氯仿-甲醇-水（7 ：3 ：0.5），②氯仿-乙醇（8 ：2），③正己烷-乙酸乙酯（1：1），④石油醚-乙酸乙酯（6：4），⑤正丁醇-醋酸-水（4：1：5）。HPTLC：（Merck） Rp -18，甲醇-水 （8 ：2，

9：1）。

甙Ⅴ：从甲醇中结晶为无色针状。mp 265—269°C（分解）；$[\alpha]_D^{22}$-103.6°（C＝0.56，甲醇）；IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$ 3600—3200(OH)、980、920、900、870（900>920 25D-螺甾烷边链）；元素分析：$C_{39}H_{62}O_{12}\cdot1\frac{1}{2}H_2O$，计算值（%），C 62.45、H 8.73，实验值（%），C 62.41、H 8.72。

Ⅴ的水解：Ⅴ50毫克用1.7*N*盐酸50%甲醇水液回流水解三小时后按常法处理。TLC：展开剂③、④，Rf值与diosgenin一致。糖纸层析展开剂⑤，鉴定为D-葡萄糖和L-鼠李糖。

Ⅴ全乙酰化物：吡啶-醋酐（1：1 v/v）按常法回流三小时后处理。经硅胶柱层析，石油醚-乙酸乙酯（6：4）洗脱部分，经甲醇重结晶得无色针晶。mp 214—216°C；$[\alpha]_D^{22}$-60.0°（C＝0.7、氯仿）；IR无羟基吸收峰；^{1}H NMR：0.79（3H、s、18-CH_3），1.02（3H、s、19-CH_3），1.20（3H、d、J＝5.9Hz、鼠李糖6-CH_3），1.99—2.15（18H、AcO×6），3.40（2H、m、C_{26}-H_2），4.51(1H、d、J＝7Hz 葡萄糖 C_1-H)，4.79（1H、d、J＝1.8Hz 鼠李糖 C_1-H）。

Ⅰ的部分水解：3克甙Ⅰ用0.4*N*硫酸50%乙醇水液200毫升回流水解一小时后按常法处理，经硅胶柱层析，用氯仿-甲醇-水（8：2：0.1）洗脱，甲醇重结晶得薯芋皂甙A，mp 265—269°C。

Ⅴ和上述薯芋次甙A的混合熔点不下降。薄层层析：展开剂①、②，Rf值均一致。红外相同。

Ⅵ：从甲醇中无色针晶。mp 261—264°C（分解）；$[\alpha]_D^{22}$-104.9°（C＝0.7，甲醇）；IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$ 3600—3200（OH）、980、920、901、891、（901>920 25D-螺甾烷的边链）；元素分析：$C_{39}H_{62}O_{13}\cdot H_2O$，计算值（%），C 61.88、H 8.52，实验值（%），C 61.77、H 8.62。

Ⅵ水解：2.1克Ⅵ用2*N*盐酸50%甲醇水液回流水解二小时后按常法处理，经硅胶柱层析，从石油醚-乙酸乙酯（5：2）部分得到泌索皂甙元、从（2：1）部分得到偏诺皂甙元、从（1：1）部分用薄层鉴定出微量的克里托甙元。

泌索皂甙元：在甲醇中无色针晶。mp 150—152°C；$[\alpha]_D^{22}$-100°（C＝0.6，氯仿）；元素分析：$C_{28}H_{44}O_4$，计算值（%），C 75.64、H 9.97，实验值（%），C 75.36、H 10.02。

偏诺皂甙元：在甲醇中无色针晶。mp 234—235°C；$[\alpha]_D^{22}$-104.4°（C＝0.9，氯仿）；元素分析：$C_{27}H_{42}O_4$，计算值（%），C 75.31、H 9.83，实验值（%），C 75.45、H 9.89。^{1}H NMR：0.82（3H、s、18—CH_3），0.90（3H、d、J＝7Hz、21—CH_3），1.02（3H、s、19—CH_3），3.48（2H、宽，26-H_2），3.95（1H、t、J＝7Hz、C_{16}-H），5.37（1H、d、C_6-H）。

Ⅵ乙酰化物：常法，在甲醇中为无色针晶。mp 204—205°C，$[\alpha]_D^{22}$-52.5°（C＝0.4，氯仿），^{1}H NMR：0.82（3H、s、18—CH_3），0.90（3H、d、J＝7Hz、C_{21}—CH_3），1.02（3H、s、19—CH_3），1.19（3H、J＝6Hz、鼠李糖 C_6—CH_3），1.99—2.13（18H，AcO×6），3.98（1H、J＝6Hz、C_{16}—H），4.59（1H、d、J＝7Hz 葡

萄糖 C_1-H)，4.96 (1H、d、J＝1.8Hz、鼠李糖 C_1-H)。元素分析：$C_{51}H_{74}O_{19}\cdot\frac{1}{2}H_2O$，计算值 (%)，C 61.26、H 7.51，实验值(%)，C 61.20、H 7.54。

Ⅵ甲基化物：在甲醇中无色针晶。mp 208—210°C，^{1}H NMR：1.24 (3H，d，J＝6.5Hz 鼠李糖 6-CH_3)，4.35 (1H、d、J＝7.6Hz、葡萄糖C_1-H)，5.24 (1H、d、J＝1.5Hz、鼠李糖 C_1-H)。

Ⅵ的部分水解：600毫克Ⅵ在0.5N硫酸50%乙醇水液中水解35分钟，常法处理。经硅胶柱层析，用氯仿-甲醇-水（8:2:0.1 v/v）洗脱得到仅含一分子葡萄糖的次甙。mp 268—271°C (水解)、$[\alpha]_D^{22}$-120°（C＝0.6，甲醇）$[M]_D$-711.6°

甙Ⅶ：从甲醇中得无色针晶。mp 260—262°C (分解)、$[\alpha]_D^{22}$-131.4°(C＝0.7，甲醇)、IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3300—3500 (OH)、980、919、901、890、(901>919)25D-螺甾烷的边链）。元素分析：$C_{51}H_{82}O_{21}\cdot2\frac{1}{2}H_2O$，计算值(%)，C 56.91、H8.16，实验值(%)，C 56.85、H 8.10。

Ⅶ水解：20毫克Ⅶ用 1.7N 盐酸50%甲醇水液10毫升回流水解四小时，常法处理。薄层鉴定为偏诺皂甙元。纸层鉴定糖为D-葡萄糖和L-鼠李糖。

Ⅶ甲基化物：按 Hakomori 法得全甲基化物熔点与文献一致。

Ⅶ的 ^{13}C NMR 进一步证明甙元为偏诺皂甙元，糖部分与甙Ⅱ糖部分的化学位移完全相同。

本室物理仪器组做仪器测定和元素分析。云南白药厂做药理实验。本所分类室李恒同志参加植物分类讨论均此致谢。

参 考 文 献

〔1〕陈昌祥、周俊，1981：滇产植物素素成分的研究Ⅴ．滇重楼甾体皂素和β-蜕皮激素 云南植物研究 3(1)：89—93.

〔2〕Tsukamoto et al., 1956; *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) 4:35.
Nohara T. et al., 1975; *Chem. Pharm. Bull.* 23(4): 872.

〔3〕Marker R. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 69: 2386(1947), 65: 1248(1943), 65: 1205(1943)

〔4〕Kimvra M. et al., 1968; *Chem. Pharm. Bull.* 16: 1228.

STUDLES ON THE SAPONIN COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN

VI. STESOID GLYCOSIDES OF PARIS POLYPHYLLA SM. VAR. YUNNANENSIS (FR.) H—M. (2)

Chen Changxiang, Zhang Yutong * and Zhou Jun

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica.* Yunnan Paiyao Factory*)

Abstract

Three steroidal saponins were isolated from dried rhizoma of *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.) H-M. and were identified as diosgenin 3-O-α-L-rhamnopyanosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranoside V, pennogenin 3-O-α-L-rhamno-pyranosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranoside VI, pennogenin 3-O-α-L-rhamnopyranosyl- (1 → 4) -α-L-rhamnopyanosyl- (1 → 4) -[α-L-rhamnopyanosyl(1 → 2)]-β-D-glucopyramnoside VII, respectively. VI and VII, have shown interesting biological activity.